

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ПОЛИАРИЛЕНЫ И ПОЛИАРИЛЕНЭТИНИЛЕНЫ¹

© 1998 г. А. Л. Русанов, И. А. Хотина, М. М. Бегретов, М. Л. Кештов,
А. И. Ковалев, Г. И. Тимофеева

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 25.11.97 г.
Принята в печать 15.01.98 г.

На основе новых дубромароматических соединений с объемными фенильными и гетероциклическими заместителями методом Pd- и Ni-катализируемых поликонденсационных реакций синтезированы полиариленэтинилены и полиарилены не описанной ранее структуры. Полученные полимеры хорошо растворимы в амидных растворителях и ограниченно – в CHCl₃. Исследованы оптические, термические и гидродинамические свойства этих полимеров.

Одним из новых путей синтеза карбо- и гетероцепных полимеров, получившим значительное развитие в последнее десятилетие [1, 2], являются поликонденсационные процессы, катализируемые комплексами Pd и Ni. Преимущество этого метода состоит в том, что в качестве мономеров используют ароматические дигалогениды, гораздо более доступные и дешевые, чем мономеры для традиционных поликонденсационных процессов. Катализируемыми реакциями поликонденсации можно синтезировать большое число полисопряженных полимеров – полиариленов (ПАР), полиариленэтиниленов (ПАРЭ) и полиариленвиниленов (ПАРВ). Эти полимеры обладают комплексом ценных электрофизических свойств, например высокой электропроводностью [1–3], люминесцентной активностью [4], позволяющей использовать эти полимеры в качестве светоиспускающих диодов [5, 6].

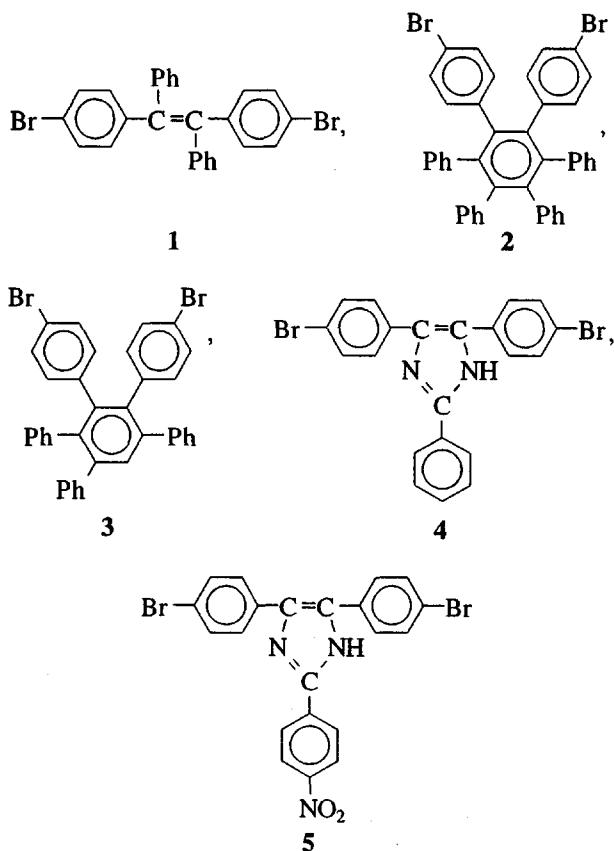
Обычно полисопряженные полимеры плохо растворимы в органических растворителях в силу жесткоцепной структуры макромолекул. Метод Pd- и Ni-катализируемой поликонденсации дает возможность преодолеть это ограничение, поскольку в исходные ароматические дигалогениды можно легко ввести различные боковые группы, способствующие лучшему растворению, или получить дигалогениарилены с объемными группами.

В настоящей работе приведены результаты по синтезу и исследованию ПАР и ПАРЭ, полученных на основе дубромидов с объемными ароматическими группами – мономеров, которые можно использовать как в Pd-, так и в Ni-катализируемых поликонденсационных процессах.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-32852, 97-03-32845).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения полимеров мы использовали дубромароматические соединения, синтез и некоторые свойства которых рассмотрены в работе [7]:



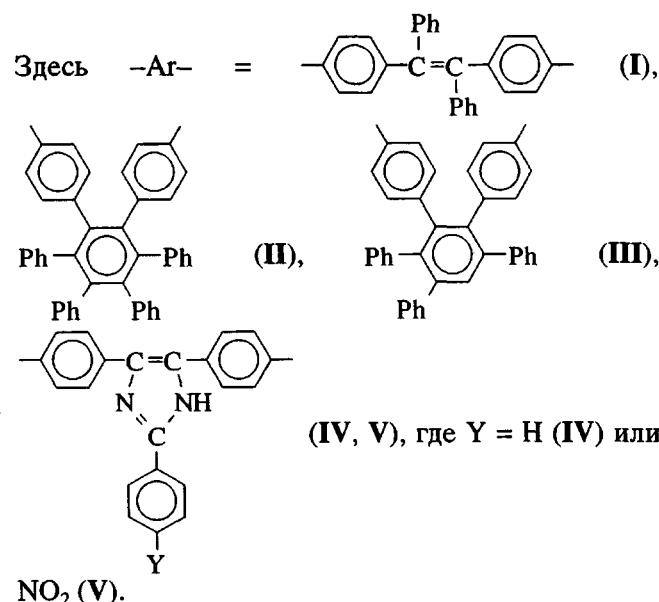
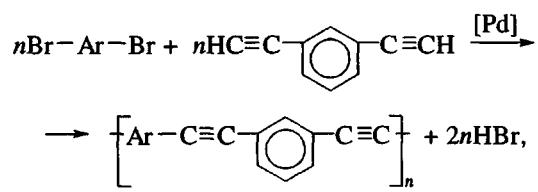
ПАРЭ получали поликонденсацией соединений 1–5 с *m*-диэтинилбензолом в присутствии катализитической системы PdCl₂(Ph₃P)₂ (1–2 мол. %)–Ph₃P (5–6 мол. %)–CuI (3 мол. %)–Et₃N (5–6 мол. %)

Таблица 1. Свойства полиариленэтиленов I–V

Полимер	Выход, %	Содержание Br, %	Растворимость	$\eta_{\text{пр}}(\text{ДМФА}, 25^\circ\text{C}), \text{дл/г}$	$T_{\text{разм}}^\circ, ^\circ\text{C}$	Температуры начала интенсивных потерь массы, $^\circ\text{C}$
I	74	8.35	Частично растворим		475	405
II	78	12.25	ДМФА, ДМАА, МП*	0.08	355	425
III	80	13.58	То же	0.08	350	415
IV	79	12.32	»	0.09	320	380
V	81	11.21	»	0.09	325	385

* N-метилпирролидон.

в ДМАА при 90°C в течение 6–8 ч по аналогии с работами [8, 9]



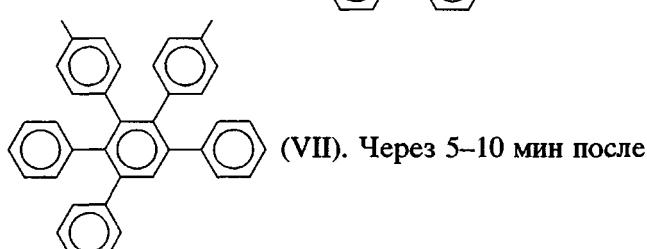
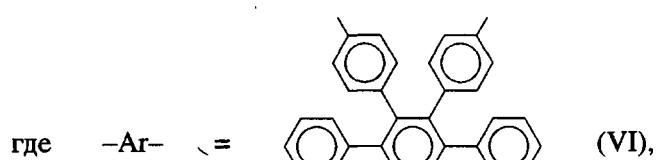
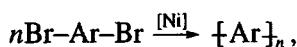
Как видно из табл. 1, ПАРЭ образуются с хорошими выходами. Все образцы хорошо растворимы в органических растворителях (за исключением полимера I) и обладают невысокими значениями приведенной вязкости – менее 0.1. Содержание брома в образцах порядка 8–13%, что соответствует степени полимеризации 2–4. В то же время значения средневесовой молекулярной массы M_w (табл. 2), рассчитанные из седиментационных данных, достаточно велики (~ 60000 – 80000) и для линейных полимеров им должны бы соответство-

вать более высокие значения приведенной вязкости и гораздо меньшее содержание брома. Сочетание высокого значения M_w и низкой вязкости характерно для разветвленных молекул. Об этом же свидетельствуют как резкое уменьшение парциального удельного объема \bar{V} при возрастании ММ, так и гидродинамического радиуса инерции макромолекулы $\langle R^2 \rangle^{1/2}$.

Можно предположить, что в реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания определенный вклад вносят побочные процессы гомоконденсации по концевым ацетиленовым группам, а именно: а) димеризации с образованием диацетиленовых групп [10], б) циклопримеризации с образованием нового бензольного кольца [11], в) полимеризации диацетиленовых групп, образующихся в результате димеризации [12]. В результате протекания таких процессов, наряду с основным продуктом реакции поликросс-сочетания образуются неразветвленные (процесс а) и разветвленные (процессы б, в) полимерные структуры с концевыми Br-группами. Гидродинамические данные ($\eta_{\text{пр}}$, M_w , \bar{V}) однозначно свидетельствуют о протекании побочных процессов, ведущих к ветвлению. Этим же обусловлено высокое содержание галогена в синтезированных ПАРЭ по данным элементного анализа, а также отсутствие в ИК- и КР-спектрах полимеров II–V максимума поглощения в области 3100 – 3300 cm^{-1} , характерного для валентных колебаний концевых $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ацетиленовых групп, и наличие только максимума поглощения при 2200 cm^{-1} (слабый в ИК- и сильный в КР-спектрах), соответствующего валентным колебаниям ацетиленовой группы $-\text{C}\equiv\text{C}-$ в полимерной цепи.

Дибромиды были использованы также для синтеза полиариленов в поликонденсационных реакциях, катализируемых комплексами Ni^0 .

Синтез полиариленов проводили на основе дигромароматических соединений 2 и 3 с объемными фенильными заместителями в присутствии NiCl_2 , избытка Ph_3P и порошка Zn в ДМФА при 90°C в течение 2–3 ч в пробирке Шленка, как описано в работах [13, 14]



начала реакции образовывался активный комплекс, о чем можно было судить по красно-коричневой окраске реакционной массы. После этого реакция протекала очень быстро и заканчивалась в последующие 5–10 мин.

Некоторые характеристики синтезированных полимеров приведены в табл. 3. Полифенилены VI

Соединение	1	2	3	I	II	III	V	VI	VII
$\lambda_{\text{макс.}}, \text{нм}$ (в растворе CHCl_3)	318	253	242	340 335	268 318	253 299	388 405	249 290	252 292

Максимумы поглощения полимеров VI и VII в видимой области в растворе CHCl_3 и в пленке находятся при 249, 252 нм и 290, 292 нм соответственно. Максимумы поглощения ПАР в твердой фазе отличаются от максимумов поглощения в растворе и имеют сдвиг в длинноволновую область на ~40 нм, что связано с большей конформационной подвижностью ПАР в растворе. Величины максимумов поглощения этих полимеров в целом невелики (не превышают 300 нм) и незначительно отличаются от максимумов поглощения исходных соединений 2 и 3, поскольку полимеры могут иметь только небольшие участки спряжения вследствие стерических затруднений на замещенных фениленовых группах и некопланарности соединений фениленовых групп в *пара*-положении, а также наличие *ортого*- и *мета*-замещения в основной цепи.

Таблица 2. Молекулярные характеристики ПАРЭ в ДМФА

Полимер	$\eta_{\text{пр.}}$, дл/г	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$S_0 \times 10^{13},$ с	$D_0 \times 10^7,$ $\text{см}^2/\text{с}$	$\bar{V},$ $\text{г}/\text{см}^3$	$\langle R_g^2 \rangle^{1/2},$ \AA
III	0.08	5.8	1.8	2.0	0.744	130
V	0.09	8.0	2.9	2.4	0.594	107

и VII растворяются в бензоле, амидных растворителях, а их приведенная вязкость равна 0.04 и 0.03 дл/г. Степень полимеризации полифениленов VI и VII, определенная исходя из данных элементного анализа, составила 8 и 7 соответственно. Более низкие значения ММ и приведенной вязкости этих полимеров обусловлены меньшей реакционной способностью дигромариленов 2 и 3 в Ni-катализируемых реакциях гомоконденсации, вероятно, из-за стерических затруднений.

Данные по термической стабильности ПАРЭ и ПАР приведены в табл. 1 и 3. Начало интенсивных потерь массы ПАРЭ II–ПАРЭ V находится в области 380–425°C, а температура размягчения – в интервале 280–360°C. Начало интенсивных потерь массы ПАР лежат в интервале 410–430°C.

УФ-спектры поглощения исходных дигромидов и полимеров были сняты в растворе CHCl_3 и в пленке. Значения максимумов поглощения приведены ниже.

Соответственно максимумы поглощения ПАРЭ II и ПАРЭ III имеют небольшой сдвиг в длинноволновую область и в растворе и в пленке (до 318 нм) по сравнению с максимумами для ПАР VII и ПАР VIII, полученных на основе гексафенил- и пентафенилдигромидов, вероятно, из-за появления ацетиленовых групп. Максимум поглощения ПАРЭ с имидазольной группой имеет существенно больший сдвиг в длинноволновую область (388 нм в растворе и 405 нм в пленке) по сравнению с другими полимерами, по-видимому, из-за наличия нитрогруппы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры индивидуальных соединений и полимеров снимали в таблетках с KBr на спектрометрах "Bruker IFS-48" и UR-20; спектры КР – на спектрометре U-1000 фирмы "Jobin Yvon"; УФ-спектры

Таблица 3. Свойства синтезированных полиариленов VI и VII

Полимер	Выход, %	Растворимость	$\eta_{\text{пр}}$ (ДМФА, 25°C), дL/г	Содержание Br, %	Степень полимеризации*	Температуры начала интенсивных потерь массы, °C
VI	72	Бензол CHCl ₃ ДМФА	0.04	2.01	8	415
VII	70	То же	0.03	3.07	7	410

* Определены из данных элементного анализа.

индивидуальных соединений и полимеров регистрировали на спектрометре "Varian Cary-2400". Термическую стабильность определяли на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) при скорости нагревания на воздухе 5 град/мин. Вязкость измеряли в ДМФА при 25°C в модифицированном вискозиметре Уббелоде. Время истечения чистого растворителя 130 с.

Молекулярную массу определяли из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия (метод Арчибальда [15]). Измерения проводили на аналитической ультрацентрифуге 3180 (МОМ, Венгрия) в МП при 25 ± 0.1°C. Скорость вращения ротора (45–20000 об/мин) подбирали таким образом, чтобы градиентная кривая пересекалась с линией мениска под достаточно большим углом, порядка 30°–40°. Также определяли кажущиеся молекулярные массы \bar{M}_w для четырех концентраций в диапазоне $c = 0.4\text{--}0.8 \text{ г}/\text{см}^3$. Графической экстраполяцией значений кажущейся \bar{M}_w на $c \rightarrow 0$ находили истинное значение \bar{M}_w .

Опыты по определению коэффициента диффузии D проводили в границеобразующей ячейке наслоением растворителя (МП) на раствор при малых скоростях вращения ротора (5–6000 об/мин) для четырех концентраций в том же диапазоне. Значения D находили по методу максимальной ординаты [16]; экстраполяцией D_c , рассчитанной для конечных концентраций на $c \rightarrow 0$, получали значения D_0 .

Коэффициент седиментации S_c рассчитывали из данных скоростной седиментации, полученных при $n = 45000$ об/мин для четырех концентраций в том же диапазоне. Графической экстраполяцией $1/S_c$ на $c \rightarrow 0$ получали значения константы седиментации S_0 .

Гидродинамический радиус инерции молекул $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ определяли из диффузионных данных для сферической модели. Удельный парциальный объем \bar{V} измеряли пикнотрически [17].

Синтез ПАРЭ

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, системой ввода и вывода аргона, загружали 0.49 г (1 ммоль) 1,2-ди(4-бромфенил)-1,2-дифенилэтилена, 0.126 г (1 ммоль) *m*-диэтинилбензола, 0.007 г (0.01 ммоля) PdCl₂(Ph₃P)₂, 0.0052 г (0.02 ммоля) Ph₃P, 0.6 мл триэтиламина, 2 мл ДМАА и продували аргоном 20 мин. Затем нагревали смесь до 90°C, добавляли 0.0095 г (0.05 ммоля) CuI в токе аргона и перемешивали реакционную смесь в течение 8–10 ч при этой температуре. После охлаждения смесь выливали в 20 мл метанола, осадок отфильтровывали, промывали водой (2 × 10 мл), 5 M HCl (2 × 10 мл), водой (2 × 10 мл), метанолом (2 × 10 мл). Продукт экстрагировали кипящим метанолом 24 ч и сушили в вакууме при 100°C. Все остальные ПАРЭ получали по аналогичной методике.

Синтез ПАР

В реакционную колбу загружали 0.3 г (0.815 ммоля) 1,2-ди(4-бромфенил)-3,4,5,6-тетрафенилбензола, 0.0106 г (0.0815 ммоля) NiCl₂, 0.213 г (0.815 ммоля) Ph₃P и 0.1066 г (1.6 ммоля) порошка цинка. Колбу вакуумировали, заполняли аргоном и добавляли 0.5 мл сухого ДМАА шприцем через мембрану. Смесь нагревали до 90°C и проводили реакцию в течение 3–4 ч. Через 20 мин после начала реакции раствор становился красно-коричневым. По окончании реакции смесь вылили в метанол, осадок отфильтровали, промывали метанолом, водой, 5 M раствором HCl (50 мл), водой до нейтральной реакции, метанолом и сушили в вакууме при 80°C 10 ч. Все остальные ПАР получали по аналогичной методике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Skotheim T.A. Basel: Marcel Dekker, 1989.
2. Electronic Properties of Conjugated Polymers / Ed. by Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer, 1989.
3. Salaneck W.R., Clark D.L., Samuels E.J.E. Science and Application of Conducting Polymers. New York: Adam Hilger, 1990.

4. Burroughes J.H., Bradley D.D., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B. // Nature. 1990. V. 347. P. 539.
5. Bradley D.D.C. // Adv. Mater. 1992. V. 4. № 9. P. 756.
6. Yang Z., Sokolic I., Karasz F.E. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 1188.
7. Кеитов М.Л., Бегретов М.М., Хотина И.А., Русанов А.Л., Михайлов А.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 5. С. 1229.
8. Trumbo D.L., Marvel C.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. № 9. P. 2231.
9. Bochmann M., Kelly K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1992. V. 30. № 12. P. 2503.
10. Yamamoto T., Yamada W., Takagi M., Kizu K., Maruyama T., Ooba N., Tomaru S., Kurihara T., Kaino T., Kubata T. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 22. P. 6620.
11. Heitz W. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 327.
12. Drake A.F., Udavrhelyi P. // Polymer. 1989. № 30. P. 1063.
13. Colon J., Kelsey D.R. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 14. P. 2627.
14. Lembayashi T., Kumada M. // Tetrahedron Lett. 1977. P. 4089.
15. Archibald W.J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
16. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. С. 354.
17. Svedberg T., Redersen K.O. // The Ultracentrifuge. Oxford: Univ. Press, 1940.

New Poly(arylene)s and Poly(aryleneethynylene)s

**A. L. Rusanov, I. A. Khotina, M. M. Begretov,
M. L. Keshtov, A. I. Kovalev, and G. I. Timofeeva**

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—New poly(aryleneethynylene)s and poly(arylene)s were synthesized starting from new dibromoaromatic compounds bearing bulky phenyl and heterocyclic substituents via Pd- and Ni-catalyzed polycondensation reactions. The resulting polymers are highly soluble in amide solvents and show a limited solubility in CHCl₃. The optical, thermal, and hydrodynamic properties of these polymers were studied.